

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09221612
PUBLICATION DATE : 26-08-97

APPLICATION DATE : 19-02-96
APPLICATION NUMBER : 08030374

APPLICANT : KANSAI PAINT CO LTD;

INVENTOR : YAMADA TOMOO;

INT.CL. : C09D 5/03 C09D 5/03 C09D163/00 C09D163/00

TITLE : THERMOSETTING POLYESTER POWDER COATING MATERIAL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new coating material capable of forming a coating film having excellent smoothness and processability by adding a powdery crystalline polyester resin to a polyester powder coating material.

SOLUTION: This coating material contains (A) an amorphous polyester resin containing carboxyl group, (B) a crystalline polyester resin containing carboxyl group and/or hydroxy group and (C) an powdery acrylic crosslinking agent containing epoxy group as essential components. Preferably, $\geq 40\text{mol\%}$ of the resinconstituting acid component of the component B is an aromatic dicarboxylic acid and $\geq 20\text{mol\%}$ of the alcohol component is 1,6hexanediol. The coating material is produced e.g. by compounding about 96-50wt.% of the component A with about 4-50wt.% of the component B and compounding 20-60 pts.wt. of the component C based on 100 pts.wt. of the sum of the components A and B.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-221612

(43)公開日 平成9年(1997)8月26日

(51)IntCl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/03	P N S		C 0 9 D 5/03	P N S
	P N R			P N R
163/00	P J K		163/00	P J K
	P K L			P K L

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平8-30374	(71)出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22)出願日	平成8年(1996)2月19日	(72)発明者	大西 和彦 神奈川県平塚市八幡4丁目17番1号関西ペイント株式会社内
		(72)発明者	山田 共男 神奈川県平塚市八幡4丁目17番1号関西ペイント株式会社内

(54)【発明の名称】 熱硬化性ポリエステル粉体塗料

(57)【要約】

【構成】 (A) カルボキシル基含有非結晶性ポリエスチル樹脂、(B) カルボキシル基及び/又はヒドロキシ基含有結晶性ポリエスチル樹脂、(C) エポキシ基含有アクリル粉体架橋剤を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性ポリエスチル粉体塗料。

【効果】 平滑性、加工性に優れた粉体塗膜が形成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)カルボキシル基含有非結晶性ポリエステル樹脂、(B)カルボキシル基及び/又はヒドロキシ基含有結晶性ポリエステル樹脂、(C)エポキシ基含有アクリル粉体架橋剤を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性ポリエステル粉体塗料。

【請求項2】上記(B)樹脂成分が、該樹脂を構成する酸成分の40モル%以上が芳香族ジカルボン酸であり、そして該樹脂を構成するアルコール成分の20モル%以上が1,6-ヘキサンジオールであることを特徴とする請求項1に記載の熱硬化性ポリエステル粉体塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な熱硬化性ポリエステル粉体塗料に係わる。

【0002】

【従来の技術及びその課題】粉体塗料は、従来の溶剤型塗料と比較して無公害であること、ライン管理が容易であること、塗料回収が容易であること等の数多くの特徴を有していることから数多くの分野で使用されている。

【0003】従来、粉体塗料として、ブロックポリイソシアネート硬化型ポリエステル粉体塗料、酸硬化型アクリル粉体塗料等の熱硬化型粉体塗料が屋外用途として汎用的に使用されている。しかしながら、該ポリエステル粉体塗料は耐候性が十分でないために屋外用途が制限されているといった問題点が残されている。また、該アクリル粉体塗料は耐候性は良好であるが値段が高く工業用の分野ではあまり使用されていないのが実情である。また、ポリエステル粉体塗料の耐候性の改善を行った粉体塗料としてカルボキシル基含有ポリエステル基体樹脂に架橋剤としてグリシジル基含有ビニル重合体を配合してなる粉体塗料が特開昭56-136856号公報に記載されている。しかしながら、該粉体塗料から得られた塗膜は外観(平滑性、光沢等)及び性能(加工性等)が十分でないといった問題点がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記した問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、グリシジル基含有アクリル樹脂を架橋剤とするポリエステル粉体塗料に、結晶性ポリエステル粉体樹脂を添加することにより従来からの問題点が解決できるものであることを見出だし、本発明を完成するに至った。

【0005】即ち、本発明は、

1. (A)カルボキシル基含有非結晶性ポリエステル樹脂、(B)カルボキシル基及び/又はヒドロキシ基含有結晶性ポリエステル樹脂、(C)エポキシ基含有アクリル粉体架橋剤を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性ポリエステル粉体塗料。

2. 上記(B)樹脂成分が、該樹脂を構成する酸成分の40モル%以上が芳香族ジカルボン酸であり、そして該

樹脂を構成するアルコール成分の20モル%以上が1,6-ヘキサンジオールであることを特徴とする上記の熱硬化性ポリエステル粉体塗料に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において結晶性なる意味は、従来から公知の語句であって、DSC(示差走査熱量測定)やDTA(示差熱分析)において、融解による吸熱ピークを持ち、そのピークが70~150℃にあるものである。

【0007】本発明で使用するポリエステル樹脂(A)は、分子中にカルボキシル基を含有する非結晶性ポリエステル樹脂であるが、特に、酸価約15~200KOHmg/g、好ましくは20~80KOHmg/g、軟化点約50~150℃、好ましくは約70~130℃、平均分子量約1000~10000、好ましくは約2000~5000のものが良い。

【0008】ポリエステル樹脂(A)の製造方法は、例えば、上記した条件を満たすように酸成分及びアルコール成分の種類及び配合割合を適宜選択して従来から公知の例えばエステル化反応、エステル交換反応等の反応方法で製造することができる。ポリエステル樹脂(A)を構成する酸成分及びアルコール成分としては、例えば、酸成分としてはテレフタル酸、イソフタル酸及びこれらの無水物及びこれらの低級アルキルエステル類、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びこれらの無水物、アルコール成分としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等が代表的なものとして例示される。

【0009】本発明で使用するポリエステル樹脂(B)は、分子中にカルボキシル基、ヒドロキシ基から選ばれる少なくとも1種類を含有する結晶性ポリエステル樹脂であるが、特に、酸価約20~200KOHmg/g、好ましくは約40~120KOHmg/g、水酸基価約20~100KOHmg/g、好ましくは約25~80KOHmg/g、融点約50~150℃、好ましくは約70~140℃、平均分子量約1000~10000、好ましくは約2000~5000のものが良い。酸価が約20KOHmg/g未満になると塗膜の加工性が低下するとともに、ポリエステル樹脂(A)との相溶性が低下し塗膜外観が悪くなる、一方、約120KOHmg/gを越えると塗膜の耐候性が低下するので好ましくない。ポリエステル樹脂(B)が水酸基を有している場合にはポリエステル樹脂(B)の架橋剤としてブロックポリイソシアネート(D)を使用することが好ましい。該ブロックポリイソシアネート(D)としては、例えば、ポリイソシアネート(例えば、イソホロンジイソシアネ

ート等)をブロック化剤(例えば、 ϵ -カプロラクタム、アルコール等)でブロックさせてなるものが好適に使用することができる。ポリエステル樹脂(B)の製造方法は、例えば、上記した条件を満たすように酸成分及びアルコール成分の種類及び配合割合を適宜選択して從来から公知の例えばエステル化反応、エステル交換反応等の反応方法で行うことができる。

【0010】ポリエステル樹脂(B)を構成する酸成分及びアルコール成分としては、例えば、上記ポリエステル樹脂(A)に記載した酸成分及びアルコール成分と同様のものが挙げられる。特に、ポリエステル樹脂(B)において、ポリエステル樹脂(B)を構成する酸成分の40モル%以上が芳香族ジカルボン酸であり、そしてポリエステル樹脂(B)を構成するアルコール成分の20モル%以上が1,6-ヘキサンジオールであることが好ましい。また、該芳香族ジカルボン酸としては、テレタル酸及びイソフタル酸が好ましい。上記酸成分及びアルコール成分の割合が上記範囲をはずれると結晶性が低下し、塗膜外観及び塗膜加工性等が悪くなるので好ましくない。

【0011】ポリエステル樹脂(A)及びポリエステル樹脂(B)成分の配合割合は、両者の総合計量でポリエステル樹脂(A)約98~40重量%、好ましくは約96~50重量%、ポリエステル樹脂(B)約2~60重量%、好ましくは約4~50重量%の範囲が好適である。ポリエステル樹脂(A)の配合割合が約98%を上回り、そしてポリエステル樹脂(B)が約2%を下回ると塗膜の平滑性及び加工性が低下し、一方、ポリエステル樹脂(A)の配合割合が約40%を下回り、そしてポリエステル樹脂(B)が約60%を上回ると塗膜の耐候性が低下するので好ましくない。

【0012】本発明で使用するエポキシ基含有アクリル粉体架橋剤(C)としては、軟化点が約50~150°C、好ましくは約70~120°Cの範囲、平均分子量約300~20000、好ましくは約500~10000の範囲が好適である。軟化点が50°C未満になると粉体塗料の耐ブロッキング性が悪くなり、一方、150°Cを越えると粉体塗料の流動性が低下し塗膜平滑性が悪くなるので好ましくない。また、平均分子量が約300を下回ると塗膜の加工性が低下し、一方、約20000を越えると塗膜の平滑性が低下するので好ましくない。エポキシ基含有アクリル粉体架橋剤(C)としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有アクリル単量体及び必要に応じてその他のラジカル重合性単量体とをラジカル重合反応させて得られる(共)重合体が挙げられる。上記(共)重合体においてエポキシ基含有アクリル単量体の配合割合は約20~100重量%、特に約40~80重量%の範囲が好ましい。その他のラジカル重合性単量体としては、メチル

(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、スチレン等の芳香族ビニル化合物類、(メタ)アクリロニトリル化合物類等が挙げられる。

【0013】上記架橋剤(C)成分の配合割合は、ポリエステル樹脂(A)及びポリエステル(B)の総合計量100重量部当たり約10~100重量部、特に約20~60重量部の範囲が好ましい。架橋剤(C)成分の配合割合が約10重量部を下回ると塗膜の加工性、耐候性等が低下し、約100重量部を上回ると塗膜の平滑性、加工性等が低下するので好ましくない。

【0014】また、架橋剤(D)成分を使用する場合には、ポリエステル樹脂(B)成分の水酸基に対して、架橋剤(D)成分の(ブロック)イソシアネート基が約0.5~1.5当量、好ましくは約0.6~1.1当量になるように配合することができる。

【0015】本発明において、上記(A)~(D)成分以外に必要に応じて有機着色顔料、無機着色顔料、充填剤等を配合することができる。特に、本発明で使用するポリエステル樹脂(B)成分は該顔料や充填剤等に対する分散性が良いことから、このものを配合しないものと比較して塗膜の平滑性、光沢、加工性等が優れる。

【0016】また、本発明において、上記した以外に硬化触媒、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、流動性調整剤、ハジキ防止剤等が配合できる。

【0017】本発明の粉体塗料は、例えば、從来からの方法、例えば、ポリエステル樹脂、硬化剤及び必要に応じてその他の成分を配合しミキサーでドライブレンドした後、加熱溶融混練し、冷却、粗粉碎、微粉碎、渦過により製造できる。

【0018】本発明の粉体塗料は、被塗物に粉体塗装し、焼付け(例えば、約170°Cの温度では約30分間、約200°Cでは約15分間)によって硬化塗膜を形成することができる。該被塗物としては、静電粉体塗装が可能な素材であれば特に制限なしに從来から公知のものを使用することができる。該被塗物としては、例えば、金属類、表面処理が施された金属類、ガラス類、これらの素材に塗料が塗装されたもの等が挙げられる。

【0019】静電粉体塗装は、それ自体公知の方法、例えば、静電粉体塗装、摩擦帶電粉体塗装等で行うことが好ましい。塗装膜厚は、特に制限されないが、約20μm~150μm、特に約30μm~100μmの範囲が好適である。

【0020】

【実施例】以下、実施例を掲げて本発明を詳細に説明する。

【0021】実施例1

カルボキシル基含有非結晶性ポリエステル樹脂(平均分

子量約6600、軟化温度112°C、酸価26KOHmg/g、テレフタル酸/ネオペンチルグリコール/1, 6-ヘキサンジオール=62.8/31.4/5.8重量比)90g、カルボキシル基含有結晶性ポリエステル樹脂(平均分子量約3000、融点130°C、酸価10.0KOHmg/g、テレフタル酸/イソフタル酸/1, 6-ヘキサンジオール=55.5/9/35.5重量比、“酸成分として芳香族ジカルボン酸が100モル%、アルコール成分として1, 6-ヘキサンジオールが100モル%”10g、エポキシ基含有アクリル粉体架橋剤(グリシジルメタクリレート/メチルメタクリレート=35/65“重量比”平均分子量約1700、軟化点約98°C、エポキシ当量485)31.1g及び二酸化チタン(タイベークCR-95、商品名、石原産業

株式会社製)60gの配合物をドライブレンド(ヘンシェルミキサー)、溶融混合分散(2軸エクストルーダー混練機)、冷却、粗粉碎、微粉碎(アトマイザー)、沪過を行って実施例1の熱硬化性ポリエステル粉体塗料を製造した。

【0022】実施例2~6

表1の記載の配合で実施例1と同様にして製造し、実施例2~6の熱硬化性ポリエステル粉体塗料を製造した。

【0023】比較例1

表1の記載の配合で実施例1と同様にして製造し、比較例1の熱硬化性ポリエステル粉体塗料を製造した。

【0024】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
カルボキシル基含有非結晶性ポリエステル樹脂	90	50	90	50	90	50	100
カルボキシル基含有結晶性ポリエステル樹脂	10	50	-	-	5	25	-
ヒドロキシル基含有結晶性ポリエステル樹脂	-	-	10	50	5	25	-
エポキシ基含有アクリル粉体架橋剤	31.1	55.8	22.5	12.5	26.8	34	25
ブロックポリイソシアネート	-	-	2.3	11.5	1.2	5.8	-
二酸化チタン	60	60	60	60	60	60	60

【0025】表1において、配合量はgを示し、またヒドロキシル基含有結晶性ポリエステル樹脂及びブロックポリイソシアネートは下記の意味を示す。

【0026】ヒドロキシル基含有結晶性ポリエステル樹脂:平均分子量2600、融点114°C、水酸基価46KOHmg/g、テレフタル酸/1, 6-ヘキサンジオール/1, 4-ブタンジオール=60.5/13.5/26重量比、酸成分として芳香族ジカルボン酸が100モル%、アルコール成分として1, 6-ヘキサンジオールが28モル%

ブロックポリイソシアネート:ε-カプロラクタムブロックイソホロンジイソシアネート化合物

実施例及び比較例で使用したカルボキシル基含有非結晶性ポリエステル樹脂、カルボキシル基含有結晶性ポリエ

ステル樹脂及びヒドロキシル基含有結晶性ポリエステル樹脂のDSC(示差走査熱量測定)測定を行った結果を図1に示す。図1からも明らかなようにカルボキシル基含有結晶性ポリエステル樹脂は130°Cに結晶性による吸熱ピーク(融点)を有し、ヒドロキシル基含有結晶性ポリエステル樹脂は114°Cに結晶性による吸熱ピーク(融点)を有することがわかる。また、カルボキシル基含有非結晶性ポリエステル樹脂の63°Cに現れるピークは測定誤差によるもの、またはガラス転移点によるもので結晶性を示すものではない。

【0027】実施例及び比較例の塗膜性能試験結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
塗膜外観	○	◎	○	◎	○	◎	○
鏡面反射率	85	96	87	94	89	95	87
耐衝撃性	50	50	50	50	50	50	20
耐屈	10mm	○	○	○	○	○	△
曲性	6mm	○	○	○	○	○	×

【0029】表2において試験は次の様にして行った。
【0030】塗装板の調整：燐酸亜鉛処理鋼板に膜厚が約60ミクロンになるように静電粉体塗装し、180°Cで20分間焼付けを行ったものを試験として使用した。表1において塗膜外観、鏡面反射率、平滑性は下記の方法で試験した。

【0031】塗膜外観：塗膜表面を目視で観察し評価した。◎は平滑性、チヂミ等の異常が全くなく良好なもの、○は平滑性、チヂミ等の異常が若干認められるが良好なもの、△は平滑性、チヂミ等の異常が認められ劣るもの、×は平滑性、チヂミ等の異常が著しく認められ著しく劣るもの。

【0032】鏡面反射率：JIS K-5400の60度鏡面光沢度を測定した。

【0033】耐衝撃性：JIS K-5400デュポン式衝撃性試験に準じて、重り500g、撃芯直径1/2

インチの条件でおこない塗膜に損傷を生じない最大重り高さを表示する。なお、50cmを最大とする。

【0034】耐屈曲性：耐屈曲性試験機（直径10mm、6mm芯棒）を使用してJIS K-5400に準じて試験を行った。○はワレ、ハガレのないもの、△はワレ、ハガレが認められ劣るもの、×はワレ、ハガレが認められ著しく劣るもの。

【0035】

【発明の効果】本発明の熱硬化性ポリエステル粉体塗料は、塗膜の平滑性、加工性に優れた塗膜が形成できるといった顕著な効果を発揮する。

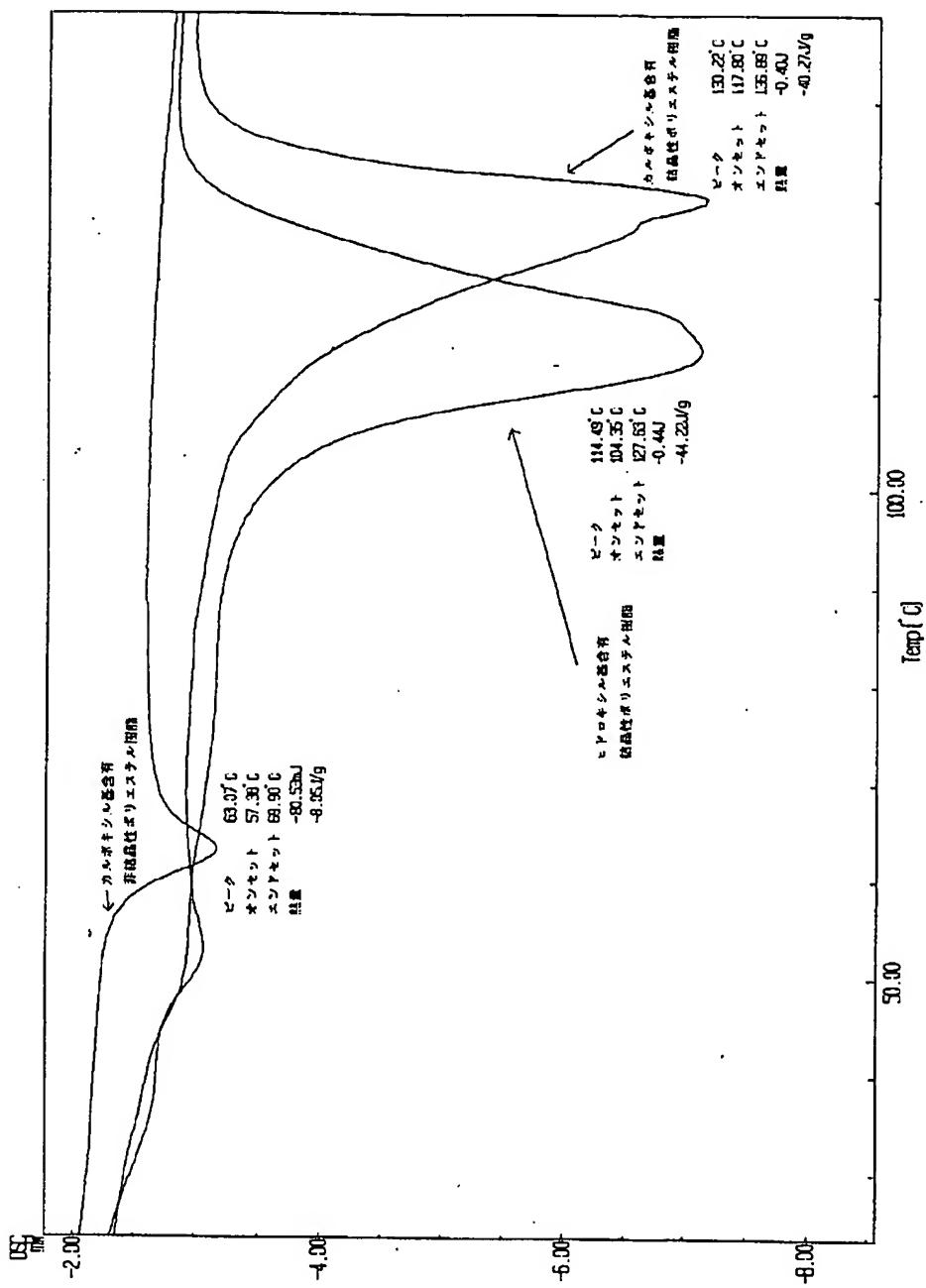
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例で使用したポリエステル樹脂をDSC（示差走査熱量測定）で測定し、結晶性の有無を調べたチャートである。

(6)

特開平9-221612

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.